

09/249,100

80f9

日 本 国 特 許 庁

PATENT OFFICE  
JAPANESE GOVERNMENT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日

Date of Application:

1998年 4月21日

出 願 番 号

Application Number:

平成10年特許願第110618号

出 願 人

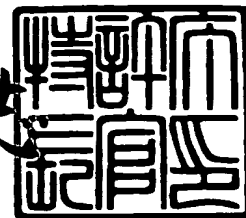
Applicant (s):

住友化学工業株式会社

1999年 2月 5日

特許庁長官  
Commissioner,  
Patent Office

伴佐山 建志



出証番号 出証特平11-3004495

【書類名】 特許願

【整理番号】 P149174

【提出日】 平成10年 4月21日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C01B 7/04

【発明の名称】 塩素の製造方法

【請求項の数】 7

【発明者】

    【住所又は居所】 千葉県市原市姉崎海岸 5 の 1 住友化学工業株式会社内

    【氏名】 阿部川 弘明

【発明者】

    【住所又は居所】 千葉県市原市姉崎海岸 5 の 1 住友化学工業株式会社内

    【氏名】 日比 卓男

【発明者】

    【住所又は居所】 千葉県市原市姉崎海岸 5 の 1 住友化学工業株式会社内

    【氏名】 鈴田 哲也

【特許出願人】

    【識別番号】 000002093

    【氏名又は名称】 住友化学工業株式会社

【代理人】

    【識別番号】 100093285

    【弁理士】

    【氏名又は名称】 久保山 隆

    【電話番号】 06-220-3404

【選任した代理人】

    【識別番号】 100094477

    【弁理士】

    【氏名又は名称】 神野 直美

    【電話番号】 06-220-3404

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 010238

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9701007

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 塩素の製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 塩化水素を酸化して塩素を製造する方法であって、下記の（A）0.1～90重量%、（B）89.9重量%以下及び（C）10重量%以上を含有する触媒を用いることを特徴とする塩素の製造方法。

（A）：触媒活性成分

（B）：触媒担体

（C）：200～500℃の範囲の少なくとも一点において測定される固相の熱伝導度が4 W/m・℃以上である化合物

【請求項 2】 請求項 1 記載の（A）及び（B）を含有して一体に成形して得られる成形物と、請求項 1 記載の（C）を含有して一体に成形して得られる成形物を含有する触媒を用いることを特徴とする請求項 1 記載の製造方法。

【請求項 3】 請求項 1 記載の（A）、（B）及び（C）を含有して一体に成形して得られる成形物を含有する触媒を用いることを特徴とする請求項 1 記載の製造方法。

【請求項 4】 （C）がα-アルミナであることを特徴とする請求項 1～3 のうちの一の請求項記載の製造方法

【請求項 5】 触媒が、触媒担体に担持されたルテニウムを含有することを特徴とする請求項 1～4 のうちの一の請求項記載の製造方法。

【請求項 6】 触媒担体に担持されたルテニウムが担持酸化ルテニウムであることを特徴とする請求項 5 の製造方法。

【請求項 7】 触媒担体が、酸化チタンを含有する触媒担体であることを特徴とする請求項 5～6 のうちの一の請求項記載の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、塩素の製造方法に関する。更に詳しくは、本発明は、塩化水素を酸化して塩素を製造する方法であって、熱伝導度の高い化合物を含有させることに

よって高い熱伝導度を有する触媒を形成させることができるが、その触媒を使用して反応熱の除熱を容易にすることによって反応温度の制御を容易にすることを特徴とする塩素の製造方法に関する。

## 【0002】

## 【従来の技術】

塩素は塩化ビニル、ホスゲンなどの原料として有用であり、塩化水素の酸化によって得られることもよく知られている。たとえば、Cu系触媒を用いたDeacon反応がよく知られている。また、たとえば、ヨーロッパ特許EP0184413A2号公報には酸化クロム触媒を用いて塩化水素を酸化する方法が記載されている。また、たとえば、英国特許第1,046,313号公報には、ルテニウム化合物を含む触媒を用いて塩化水素を酸化する方法が記載されていて、更に、ルテニウム化合物の中でも、特に担持塩化ルテニウム(III)触媒が有効であるとも記載されている。またルテニウム化合物の触媒担体として、シリカゲル、アルミナ、軽石、セラミック材料が例示されている。

## 【0003】

しかしながら、活性の高い触媒を用いて、塩化水素の酸化反応を行うと、反応が発熱反応であるために触媒の熱伝導度が不十分で除熱ができず触媒層の温度が局所的に上昇して、反応温度の制御が不可能になるという問題があった。この点から、熱伝導度が高く除熱が容易に行われ、反応温度の制御がしやすい触媒を使用することが望まれていた。

## 【0004】

また、触媒の活性が低い場合にはより高い反応温度が要求されるが、塩化水素を酸素によって酸化して塩素を製造する反応は平衡反応であり、反応温度が高い場合、平衡的に不利となり、塩化水素の平衡転化率が下がる。よって、触媒が高活性であれば、反応温度を下げるできるので、反応は平衡的に有利になり、より高い塩化水素の転化率を得ることができる。また、反応温度が高い場合は、触媒活性成分の揮散による活性低下を招く恐れもあり、この点からも高活性で、低温で利用できる触媒が好ましい。

## 【0005】

工業的には触媒の活性が高いことと、触媒が安価であることの両方が要求される。一例をあげると、高価な金属であるルテニウムを含むルテニウム触媒を用いるには、ルテニウム触媒に含有される単位ルテニウム重量あたりの活性が高いことの両方が要求される。触媒に含有される単位ルテニウム重量あたりの活性が高いことによって、触媒に含有されるルテニウムの量を少なくできるのでコスト的には有利になる。活性の高い触媒を用い、より低温で反応を行うことによって平衡的により有利な反応条件を選ぶことができる。また、触媒の安定性の面でもより低温で反応を行うことが好ましい。

## 【0006】

## 【発明が解決しようとする課題】

かかる状況の下、本発明が解決しようとする課題は、塩化水素を酸化して塩素を製造する方法であって、熱伝導度の高い化合物を混合させることによって高い熱伝導度を有する触媒を形成させることができるが、その触媒を使用して反応熱の除熱を容易にすることによって反応温度の制御を容易にすることを特徴とする塩素の製造方法を提供する点に存するものである。

## 【0007】

## 【課題を解決するための手段】

すなわち本発明は、塩化水素を酸化して塩素を製造する方法であって、下記の(A) 0.1～90重量%、(B) 89.9重量%以下及び(C) 10重量%以上を含有する触媒を用いることを特徴とする塩素の製造方法に係るものである。

(A) : 触媒活性成分

(B) : 触媒担体

(C) : 200～500℃の範囲の少なくとも一点において測定される固相の熱伝導度が4 W/m・℃以上である化合物

## 【0008】

## 【発明の実態の形態】

本発明における触媒は、(A) 0.1～90重量%、(B) 89.9重量%以下及び(C) 10重量%以上を含有する触媒である。

(A) : 触媒活性成分

(B) : 触媒担体

(C) : 200~500℃の範囲の少なくとも一点において測定される固相の熱伝導度が4 W/m・℃以上である化合物

【0009】

本発明における触媒とは、触媒層を形成する充填物の全てを意味する。たとえば、触媒活性成分を含む粒子はもちろんのこと、触媒活性成分を含まない不活性な成分からなる粒子も包含する。触媒層には、固定層、流動層などがある。

【0010】

本発明における上記(A)の触媒活性成分としては、銅あるいは、クロムあるいは、ルテニウムあるいは、これらの化合物などが一般に知られている。

【0011】

触媒中の(A)の含有量は0.1~90重量%であり、好ましくは0.2~80重量%である。(A)が過少であると触媒活性が低くなり、一方(A)が過多であると触媒価格が高くなる。

【0012】

本発明における上記(B)は、上記(A)を担持する触媒担体であり、上記(B)の例としては、酸化チタン、アルミナ、酸化ジルコニウム、シリカ、チタン複合酸化物、ジルコニウム複合酸化物、アルミニウム複合酸化物、珪素複合酸化物などの元素の酸化物、及び複合酸化物があげられる。触媒活性成分を担持する際の触媒担体の形状の例としては、粉状あるいは球状、円柱状、押出し状、スプレードライ法によって得られるもの、などがあげられる。粉状の場合は、工業的に使用するには、球状、円柱状、押出し状などに成形した後、使用方法が一般的である。

【0013】

触媒中の(B)の含有量は89.9重量%以下であり、好ましくは0~79.9重量%である。(B)が過多であると熱伝導度が低くなる。

【0014】

化合物の固相の熱伝導度は、高いことが好ましく、4 W/m・℃以上であることがより好ましく、8 W/m・℃以上であることが更に好ましく、10 W/m・

℃以上であることが更に好ましく、 $20\text{ W/m}\cdot\text{℃}$ 以上であることが更に好ましい。

【0015】

化合物の固相の熱伝導度とは、化合物が結晶やガラス状など連続体もしくは擬連続体とみなせる性状において測定される熱伝導度である。

【0016】

上記(C)の好ましい具体例としては、 $\alpha$ -アルミナ、ルチル型二酸化スズなどがあげられる。より好ましくは、 $\alpha$ -アルミナがあげられる。

【0017】

化合物の固相の熱伝導度は、たとえば、最新酸化物便覧—物理化学的性質—、(モスクワ冶金出版所版)、Thermophysical PROPERTIES of High Temperature Solid Metals (Oxides and Their Solutions and Mixtures) (The Macmillan Company版)などに記載されている。

【0018】

本発明においては、反応熱の除熱を良くすることによって反応温度の制御がより容易になることが重要である。

【0019】

上記(C)を10重量%以上含有した触媒を用いることにより、反応熱の除熱が良くなり、反応温度の制御が容易になる。(C)の含有量は、より好ましくは、20重量%以上であり、触媒活性を損ねない範囲で含有量が多い触媒が好ましい。

【0020】

次に上記(C)を含有させる方法について説明する。本発明における反応の反応方式としては、固定層又は流動層等の流通方式などがあげられる。たとえば、上記(C)を含有させる方法としては、種々あげられる。

【0021】

第一の例としては、上記(A)及び(B)を含有して一体に成形して得られる



成形物と、上記（C）を含有して成形して得られる成形物を、混合した混合物を含有する触媒を反応器に充填する方法があげられる。好ましい例としては、球状の上記（A）及び（B）を含有して得られる成形物と球状の $\alpha$ アルミナを混合して反応器に充填する方法があげられる。

【0022】

第二の例としては、上記（A）、（B）及び（C）を含有して一体に成形して得られる成形物からなる触媒を充填する方法があげられる。上記（C）を触媒担体に用いても構わない。

【0023】

上記（A）、（B）及び（C）を含有して一体に成形して得られる成形物からなる触媒を充填する方法、上記（C）を触媒担体に用いる方法は、容易に反応器に均一に充填することができる方法である。

【0024】

上記（A）、（B）及び（C）を含有して一体に成形する方法としては、上記（B）と上記（C）を含有するものをあらかじめ混合し、成形した触媒担体に、上記（A）を担持する方法、上記（B）と上記（C）を含有するものをあらかじめ混合した粉末に上記（A）を担持した後、成形する方法、あらかじめ上記（B）に上記（A）を担持した後、上記（C）を含有するものを加えて成型する方法があげられる。より好ましい方法としては、上記（A）をあらかじめ上記（B）に担持した後、上記（C）を含有するものを一体に成形する方法があげられる。即ち、活性の点で有利な触媒担体粉末と熱伝導度の高い粉末を一体に成形することにより、反応器に均一に充填ができ、かつ活性が高く伝熱の良い触媒を調製することが可能となる。

【0025】

成形物の例としては、流動層反応で通常用いられるスプレードライ法により成形された成形物、固定層反応で使用される球状、円柱状、押出し状などの成形物があげられる。

【0026】

たとえば、固定層流通方式で通常使用される成形触媒の場合、上記（C）を

有させる方法としては、種々あげられる。

【0027】

本発明に用いる触媒は、塩化水素を酸素によって酸化して塩素を製造する触媒である。好ましい触媒としてはDeacon触媒など触媒活性成分として銅を含有する触媒、クロミアシリカ触媒など触媒活性成分としてクロムを含有する触媒、触媒活性成分としてルテニウムを含有する触媒があげられる。より好ましい触媒としては、ルテニウムを含有する触媒があげられる。ルテニウムは、高価であるため、触媒担体に担持した担持ルテニウム触媒を含有する触媒がより好ましい触媒としてあげられる。

【0028】

担持ルテニウム触媒としては、たとえば担持酸化ルテニウム触媒、担持金属ルテニウム触媒、ルテニウム化合物を担持した触媒があげられる。

【0029】

担持ルテニウム触媒としては、担持酸化ルテニウム触媒が低いRu含量で高い活性を得ることができるため好ましい。担持ルテニウム触媒の担体としては、酸化チタン、アルミナ、酸化ジルコニウム、シリカ、チタン複合酸化物、ジルコニウム複合酸化物、アルミニウム複合酸化物、珪素複合酸化物などの元素の酸化物、及び複合酸化物があげられる。好ましい触媒担体は、酸化チタン、アルミナ、酸化ジルコニウム、シリカで、更に好ましい触媒は、酸化チタンであり、更に好ましい触媒担体は、ルチル型の結晶構造を持つ酸化チタンである。

【0030】

以下に担持酸化ルテニウム触媒について説明する。酸化ルテニウムと触媒担体の重量比は、通常、 $0.1/99.9 \sim 20.0/80.0$ であり、好ましくは、 $0.2/99.8 \sim 15.0/85.0$ であり、更に好ましくは、 $0.5/99.5 \sim 10.0/90.0$ である。酸化ルテニウムの比率が低すぎると触媒活性が低くなる場合があり、酸化ルテニウムの比率が高すぎると触媒価格が高くなる。担持する酸化ルテニウムとしては、二酸化ルテニウム、水酸化ルテニウム、などが例としてあげられる。

【0031】

以下に担持酸化ルテニウム触媒の調製方法について説明する。

【0032】

触媒の調製方法は種々あげられるが、以下に具体例として、4種類の調製方法を例示する。本発明には熱伝導度の高い触媒を用いることができるが、触媒の熱伝導度を増加させる方法の例として、熱伝導度の高い化合物を触媒に混合して触媒を調製する方法が例としてあげられる。熱伝導度の高い化合物としては種々あげられるが、ここでは例として $\alpha$ -アルミナを用いた方法をあげる。また、触媒担体としては種々のものがあげられるが、ここでは酸化チタンを用いた例をあげる。触媒担体にルテニウム化合物を担持して触媒を調製するが、担持するルテニウム化合物は調製方法によって種々のものが使用される。ここでは塩化ルテニウムを使用した例をあげる。

【0033】

4種類の調製方法の第一の例は、酸化チタン粉末と $\alpha$ -アルミナ粉末を均一に混合して酸化チタンゾルを添加し触媒担体を成形する。酸化チタンゾルを混合する比率としては、酸化チタンと $\alpha$ -アルミナの合計の重量に対して、酸化チタンゾル中の酸化チタンとしての割合が3～30wt%が通常好ましい比率としてあげられる。成形方法としては球状に成形する方法、押し出し成形する方法などがあげられる。成形体を乾燥した後、空气中で焼成して触媒担体を調製する。焼成温度としては、300～800℃が通常好ましい温度としてあげられる。この段階で熱伝導度の高い触媒担体ができる。次いで、塩化ルテニウムの水溶液を含浸担持する。用いる塩化ルテニウムの量は、好ましい酸化ルテニウムと触媒担体の比率に相当する塩化ルテニウムの量を使用される。次に、担持したものを乾燥する。乾燥したものを水素化ホウ素ナトリウムなどの還元性水素化合物で還元した後、酸化して担持酸化ルテニウム触媒を調製するか、あるいは、ヒドラジンなどの還元性化合物で処理した後、酸化して担持酸化ルテニウム触媒を調製するが、その調製方法については後で詳しく説明する。

【0034】

4種類の調製方法の第二の例は、酸化チタン粉末と $\alpha$ -アルミナ粉末を均一に混合して、次いで、塩化ルテニウムの水溶液を含浸担持する。用いる塩化ルテニ

ウムの量は、好ましい酸化ルテニウムと触媒担体の比率に相当する塩化ルテニウムの量が使用される。次に、担持したものを乾燥する。乾燥したものを水素化ホウ素ナトリウムなどの還元性水素化合物で還元するか、あるいは、ヒドラジンなどの還元性化合物で処理するが、その調製方法についてはあとで詳しく説明する。次ぎに、酸化チタンゾルを添加し触媒担体を成形する。酸化チタンゾルを混合する比率としては、第一の例で示した比率があげられる。次いで、乾燥した後、空气中で焼成してルテニウムを酸化して、後で詳しく説明する担持酸化ルテニウム触媒の製造方法と同様に水洗して触媒を調製する。この段階で有効熱伝導度の高い触媒ができる。

## 【0035】

4種類の調製方法の第三の例は、酸化チタンの粉末に塩化ルテニウムの水溶液を含浸担持する。用いる塩化ルテニウムの量は、好ましい酸化ルテニウムと触媒担体の比率に相当する塩化ルテニウムの量が使用される。次に、担持したものを乾燥する。乾燥したものを水素化ホウ素ナトリウムなどの還元性水素化合物で還元するか、あるいは、ヒドラジンなどの還元性化合物で処理するが、その調製方法についてはあとで詳しく説明する。次ぎに、 $\alpha$ -アルミナを均一に混合する。次いで、酸化チタンゾルを添加し触媒担体を成形する。酸化チタンゾルを混合する比率としては、第一の例で示した比率があげられる。次いで、乾燥した後、空气中で焼成してルテニウムを酸化して、後で詳しく説明する担持酸化ルテニウム触媒の製造方法と同様に水洗して触媒を調製する。この段階で有効熱伝導度の高い触媒ができる。

## 【0036】

4種類の調製方法の第四の例は、酸化チタンの粉末に塩化ルテニウムの水溶液を含浸担持する。用いる塩化ルテニウムの量は、好ましい酸化ルテニウムと触媒担体の比率に相当する塩化ルテニウムの量が使用される。次に、担持したものを乾燥する。乾燥したものを水素化ホウ素ナトリウムなどの還元性水素化合物で還元した後、酸化して担持酸化ルテニウム触媒を調製するか、あるいは、ヒドラジンなどの還元性化合物で処理した後、酸化して担持酸化ルテニウム触媒を調製するが、その調製方法についてはあとで詳しく説明する。次ぎに、 $\alpha$ -アルミナ

を均一に混合する。次いで、酸化チタンゾルを添加し触媒担体を成形する。酸化チタンゾルを混合する比率としては、第一の例で示した比率があげられる。次いで、乾燥した後、空气中で焼成する。焼成温度としては、300～600℃が通常好ましい温度としてあげられる。次ぎに水洗して触媒を調製する。この段階で有効熱伝導度の高い触媒ができる。

## 【0037】

本発明において用いられる担持酸化ルテニウム触媒の調製方法としては、触媒担体にルテニウム化合物を担持し、水素化ホウ素ナトリウムなどの還元性水素化合物で還元した後、酸化して担持酸化ルテニウム触媒を調製するか、あるいは、ヒドラジンなどの還元性化合物で処理した後、酸化して担持酸化ルテニウム触媒を調製する方法が例としてあげられるが、以下に詳しく例示して説明する。

## 【0038】

本発明において用いられる担持酸化ルテニウム触媒の調製方法の第一の例としては触媒担体に担持したルテニウム化合物を還元性水素化合物で還元し、次に酸化して調製する方法があげられる。

## 【0039】

触媒担体に担持するルテニウム化合物としては、 $\text{RuCl}_3$ 、 $\text{RuCl}_3$ 水和物などのルテニウム塩化物、 $\text{K}_3\text{RuCl}_6$ 、 $[\text{RuCl}_6]^{3-}$ 、 $\text{K}_2\text{RuCl}_6$ などのクロロルテニウム酸塩、 $[\text{RuCl}_5(\text{H}_2\text{O})_4]^{2-}$ 、 $[\text{RuCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4]^+$ などのクロロルテニウム酸塩水和物、 $\text{K}_2\text{RuO}_4$ などのルテニウム酸の塩、 $\text{Ru}_2\text{OCl}_4$ 、 $\text{Ru}_2\text{OCl}_5$ 、 $\text{Ru}_2\text{OCl}_6$ などのルテニウムオキシ塩化物、 $\text{K}_2\text{Ru}_2\text{OCl}_{10}$ 、 $\text{Cs}_2\text{Ru}_2\text{OCl}_4$ などのルテニウムオキシ塩化物の塩、 $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ 、 $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ 、 $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}]^{2+}$ などのルテニウムアンミン錯体、 $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{2+}$ 、 $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$ 、 $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ 、 $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]\text{Br}_3$ などのルテニウムアンミン錯体の塩化物、臭化物、 $\text{RuBr}_3$ 、 $\text{RuBr}_3$ 水和物などのルテニウム臭化物、その他のルテニウム有機アミン錯体、ルテニウムアセチルアセトナート錯体、 $\text{Ru}(\text{CO})_5$ 、 $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ などのルテニウムカルボニル錯体、 $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{OCOCH}_3)_6(\text{H}_2\text{O})_3]\text{OCOCH}_3$ 水和物、 $\text{Ru}_2(\text{RCOO})_4\text{Cl}$

(R=炭素数1-3のアルキル基)などのルテニウム有機酸塩、 $K_2[RuCl_5(NO)]$ 、 $[Ru(NH_3)_5(NO)]Cl_3$ 、 $[Ru(OH)(NH_3)_4(NO)](NO_3)_2$ 、 $Ru(NO)(NO_3)_3$ などのルテニウムニトロシル錯体、ルテニウムホスフィン錯体などの化合物などがあげられる。好ましいルテニウム化合物としては、 $RuCl_3$ 、 $RuCl_3$ 水和物などのルテニウム塩化物、 $RuBr_3$ 、 $RuBr_3$ 水和物などのルテニウム臭化物などハロゲン化ルテニウム化合物があげられる。更に好ましくは、塩化ルテニウム水和物があげられる。

## 【0040】

触媒担体に担持したルテニウム化合物を還元する還元性水素化合物としては、 $NaBH_4$ 、 $Na_2B_2H_6$ 、 $Na_2B_4H_{10}$ 、 $Na_2B_5H_9$ 、 $LiBH_4$ 、 $K_2B_2H_6$ 、 $K_3B_4H_{10}$ 、 $K_2B_5H_9$ 、 $Al(BH_4)_3$ などの水素化ホウ素化合物、 $LiB[CH(CH_3)C_2H_5]_3H$ 、 $LiB(C_2H_5)_3H$ 、 $KB[CH(CH_3)C_2H_5]_3H$ 、 $KB[CH(CH_3)CH(CH_3)_2]_3H$ 、などの水素化ホウ素有機金属化合物、 $LiAlH_4$ 、 $NaH$ 、 $LiH$ 、 $KH$ などの金属水素化物、 $[(CH_3)_2CHCH_2]_2AlH$ などの有機金属水素化物などがあげられる。好ましい還元剤としては $NaBH_4$ 、 $Na_2B_2H_6$ 、 $Na_2B_4H_{10}$ 、 $Na_2B_5H_9$ 、 $LiBH_4$ 、 $K_2B_2H_6$ 、 $K_3B_4H_{10}$ 、 $K_2B_5H_9$ などのアルカリ金属水素化ホウ素化合物があげられる。更に好ましくは $NaBH_4$ があげられる。

## 【0041】

本発明に用いる担持酸化ルテニウム触媒を調製する具体例として、以下の工程を含む調製法をあげることができる。

ルテニウム化合物担持工程：ルテニウム化合物を触媒担体に担持する工程

還元工程：ルテニウム化合物担持工程で得たものを還元性水素化合物で還元する工程

酸化工程：還元工程で得たものを酸化する工程

## 【0042】

また、本発明に用いる担持酸化ルテニウム触媒を調製する好ましい具体例として、以下の工程を含む調製法をあげることができる。

ハロゲン化ルテニウム担持工程：ハロゲン化ルテニウムを触媒担体に担持する

## 工程

還元工程：ハロゲン化ルテニウム担持工程で得たものを水素化ホウ素ナトリウムで還元する工程

酸化工程：還元工程で得たものを酸化する工程

### 【0043】

また、本発明に用いる担持酸化ルテニウム触媒を調製する一層好ましい具体例として、以下の工程を含む調製法をあげることができる。

ハロゲン化ルテニウム担持工程：ハロゲン化ルテニウムを触媒担体に担持する工程

還元工程：ハロゲン化ルテニウム含浸工程で得たものを水素化ホウ素ナトリウムで還元する工程

アルカリ金属塩化物添加工程：還元工程で得たものにアルカリ金属塩化物を添加する工程

酸化工程：アルカリ金属塩化物含浸工程で得たものを酸化する工程

### 【0044】

ハロゲン化ルテニウム担持工程は、ハロゲン化ルテニウムを触媒担体に担持する工程である。好ましいハロゲン化ルテニウム化合物としては、 $\text{RuCl}_3$ 、 $\text{RuCl}_3$ 水和物などのルテニウム塩化物、 $\text{RuBr}_3$ 、 $\text{RuBr}_3$ 水和物などのルテニウム臭化物などハロゲン化ルテニウム化合物があげられる。更に好ましくは、塩化ルテニウム水和物があげられる。ハロゲン化ルテニウムを担持する方法としては、含浸法、平衡吸着法などがあげられる。含浸法が好ましい方法としてあげられる。

### 【0045】

ハロゲン化ルテニウム担持工程で使用されるハロゲン化ルテニウムの量は、好ましい酸化ルテニウムと触媒担体の重量比に対応する量が通常使用される。すなわち、既に例示した触媒担体に、ハロゲン化ルテニウムの溶液を含浸させる。溶媒としては水やアルコールなどの有機溶媒が使用されるが、好ましくは水があげられる。ハロゲン化ルテニウム以外のルテニウム化合物を用いることもできるが、水に溶解しない化合物を用いる場合には、溶解する有機溶媒、たとえばヘキサ

ン、テトラヒドロフランなどが溶媒として使用される。次に、含浸したものを乾燥することもできるし、乾燥せずに還元することもできるが、乾燥する方法が好ましい例としてあげられる。含浸したものを乾燥する条件として、好ましくは50～200℃であり、好ましくは1～10時間である。

## 【0046】

還元工程は、ハロゲン化ルテニウム担持工程で得たものを水素化ホウ素ナトリウム ( $\text{NaBH}_4$ ) で還元する工程である。還元工程の方法としては、ハロゲン化ルテニウム担持工程で得たものを水素化ホウ素ナトリウムの溶液に浸す方法があげられる。水素化ホウ素ナトリウム溶液としては水溶液、アルコールなどの有機溶媒の溶液などがあげられるが、水と有機溶媒の混合溶液も使用できる。好ましくは、水とアルコールの混合溶媒が使用され、更に好ましくは、水とエタノールの混合溶媒が使用される。水素化ホウ素ナトリウムの溶液の濃度としては通常0.05～20重量%があげられ、好ましくは、0.1～10重量%があげられる。また、担持したハロゲン化ルテニウムに対する水素化ホウ素ナトリウムのモル比は、通常1.0～3.0があげられ、好ましくは2.0～1.5があげられる。触媒は還元された後、水で洗浄してもよいし、次のアルカリ金属塩化物添加工程の操作であるアルカリ金属塩化物水溶液で洗浄する工程の操作を行ってもよい。好ましくは、還元後水で洗浄し、乾燥する方法があげられる。

## 【0047】

水素化ホウ素ナトリウム以外の還元性化合物で還元を行うこともできるが、その場合には非プロトン性の無水溶媒が好ましく使用される。たとえばトルエン溶媒を用いて水素化ホウ素ナトリウム以外の還元性水素化化合物でルテニウム化合物を担持したものを還元することが例としてあげられる。

## 【0048】

アルカリ金属塩化物添加工程は、還元工程で得たものにアルカリ金属塩化物を添加する工程である。この工程は、担持酸化ルテニウム触媒を調製する上で必須の工程ではないが、該工程を行うことによって触媒の活性が一層向上する。すなわち、次の酸化工程で触媒を酸化するが、その際に、アルカリ金属塩の存在下、担持金属ルテニウムを酸化することにより高活性な担持酸化ルテニウムに変換す



ることが好ましい調製例である。

【0049】

アルカリ金属塩としては、塩化カリウム、塩化ナトリウムなどのアルカリ金属の塩化物をあげることができ、好ましくは塩化カリウム、塩化ナトリウム、更に好ましくは塩化カリウムである。

【0050】

ここで、アルカリ金属塩／ルテニウムのモル比は、0.01～10が好ましく、0.1～5が更に好ましい。アルカリ金属塩の使用量が過少であると十分な高活性触媒が得られず、一方アルカリ金属塩の使用量が過多であると工業的にコスト高を招く。

【0051】

アルカリ金属塩化物水溶液の添加方法としては、洗浄、乾燥された担持金属ルテニウム触媒に含浸する方法があげられるが、還元工程で還元された担持金属ルテニウム触媒を水で洗浄しないで、アルカリ金属塩化物水溶液で洗浄して含浸する方法もあげられる。

【0052】

アルカリ金属塩化物を添加した後、触媒は通常乾燥される。

【0053】

酸化工程は、還元工程で得たものを酸化する工程（アルカリ金属塩化物添加工程を用いない場合）であるか、又はアルカリ金属塩化物添加工程で得たものを酸化する工程（アルカリ金属塩化物添加工程を用いた場合）である。酸化工程としては、空気中で焼成する方法をあげることができる。酸素を含有する気体中で、アルカリ金属塩の存在下、担持金属ルテニウムを焼成することにより高活性な担持酸化ルテニウムに酸化することが好ましい調製例である。酸素を含有する気体としては、通常空気が用いられる。

【0054】

焼成温度は、通常100～600℃であり、好ましくは280～450℃である。焼成温度が低すぎると金属ルテニウム粒子が多く残存し、触媒活性が不十分となる場合がある。また、焼成温度が高すぎると酸化ルテニウム粒子の凝集が起

こり、触媒活性が低下する。焼成時間は、通常30分～10時間である。

【0055】

この場合、アルカリ金属塩の存在下に焼成することが好ましい。この方法により、より細かい粒子の酸化ルテニウムを生成し、アルカリ金属塩の実質的な非存在下に焼成するのに比べて、より高い触媒活性を得ることができる。

【0056】

焼成により、触媒担体に担持された金属ルテニウムは担持酸化ルテニウム触媒に変換される。金属ルテニウムが酸化ルテニウムに変換されたことはX線回折やXPS（X線光電子分光）などの分析により確認することができる。なお、金属ルテニウムは、その実質上の全量が酸化ルテニウムに変換されていることが好ましいが、本発明の効果を損ねない範囲で、金属ルテニウムが残留していることも許容され得る。

【0057】

担持金属ルテニウムを酸化した後に、残存しているアルカリ金属塩化物を水洗、乾燥する方法が好ましい調製方法である。焼成時に含有されているアルカリ金属塩化物は水で十分洗浄されることが好ましい。洗浄後のアルカリ金属塩化物の残存量を測定する方法としては濾液に硝酸銀水溶液を加えて白濁の有無を調べる方法がある。しかし本触媒の触媒活性を損ねない範囲でアルカリ金属塩化物が残存していてもかまわない。

【0058】

洗浄した触媒は次に乾燥することが好ましい調製方法である。乾燥する条件は好ましくは50～200℃であり、好ましくは1～10時間である。

【0059】

以上の工程で製造された担持酸化ルテニウム触媒は高活性であり、塩化水素を酸素によって酸化して塩素を製造する方法に卓効を示す。

【0060】

本発明において使用される担持酸化ルテニウム触媒の調製方法の第二の例としては、触媒担体に担持したルテニウム化合物を還元性化合物で処理し、次に酸化して調製する方法があげられる。

## 【0061】

触媒担体に担持するルテニウム化合物としては、担持酸化ルテニウム触媒の調製方法の第一の例のところであげたルテニウム化合物と同じものが例としてあげられる。

## 【0062】

好ましいルテニウム化合物としては、 $\text{RuCl}_3$ 、 $\text{RuCl}_3$ 水和物などのルテニウム塩化物、 $\text{RuBr}_3$ 、 $\text{RuBr}_3$ 水和物などのルテニウム臭化物などハロゲン化ルテニウム化合物があげられる。更に好ましくは、塩化ルテニウム水和物があげられる。

## 【0063】

触媒担体にルテニウム化合物を担持する方法としては、含浸法、平衡吸着法などがあげられる。

## 【0064】

触媒担体に担持したルテニウム化合物を処理する還元性化合物としてはヒドラジン、メタノール、ホルムアルデヒド、又は、ヒドラジン、メタノール、ホルムアルデヒドの水溶液やアルコールなどの有機溶媒の溶液があげられるが、好ましくは、ヒドラジン及びヒドラジンの溶液があげられる。

## 【0065】

触媒担体に担持したルテニウム化合物を還元性化合物で処理する方法としては、ルテニウム化合物を触媒担体に担持した後に乾燥し、還元性化合物、又は、還元性化合物の溶液に浸漬したり、還元性化合物、又は、還元性化合物の溶液を含浸したりする方法があげられる。

## 【0066】

還元性化合物で処理した後にアルカリ金属塩化物を添加する方法も好ましい方法である。

## 【0067】

次いで、酸化する方法としては、空气中で焼成する方法が例としてあげられる。

## 【0068】

本発明に使用する担持酸化ルテニウム触媒を調製する具体例として、以下の工程を含む調製方法をあげることができる。

ルテニウム化合物担持工程：ルテニウム化合物を触媒担体に担持する工程

アルカリ処理工程：ルテニウム化合物担持工程で得たものにアルカリを添加する工程

還元性化合物処理工程：アルカリ処理工程で得たものを還元性化合物で処理する工程

酸化工程：還元性化合物処理工程で得たものを酸化する工程

【0069】

また、本発明に使用する担持酸化ルテニウム触媒を調製する好ましい具体例として、以下の工程を含む調製法をあげることができる。

ハロゲン化ルテニウム担持工程：ハロゲン化ルテニウムを触媒担体に担持する工程

アルカリ処理工程：ハロゲン化ルテニウム担持工程で得たものにアルカリを添加する工程

ヒドラジン処理工程：アルカリ処理工程で得たものをヒドラジンで処理する工程

酸化工程：ヒドラジン処理工程で得たものを酸化する工程

【0070】

また、本発明に使用する担持酸化ルテニウム触媒を調製する一層好ましい具体例として、以下の工程を含む調製法をあげることができる。

ハロゲン化ルテニウム担持工程：ハロゲン化ルテニウムを触媒担体に担持する工程

アルカリ処理工程：ハロゲン化ルテニウム担持工程で得たものにアルカリを添加する工程

ヒドラジン処理工程：アルカリ処理工程で得たものをヒドラジンで処理する工程

アルカリ金属塩化物添加工程：ヒドラジン処理工程で得たものにアルカリ金属塩化物を添加する工程

酸化工程：アルカリ金属塩化物添加工程で得たものを酸化する工程

【0071】

ハロゲン化ルテニウム担持工程は、ハロゲン化ルテニウムを触媒担体に担持する工程である。触媒担体に担持するルテニウム化合物としては、既に例示した種々のルテニウム化合物があげられるが、その中でも、 $\text{RuCl}_3$ 、 $\text{RuCl}_3$ 水和物などのルテニウム塩化物、 $\text{RuBr}_3$ 、 $\text{RuBr}_3$ 水和物などのルテニウム臭化物などルテニウムのハロゲン化物が好ましい例としてあげられる。好ましいハロゲン化ルテニウムとしては、 $\text{RuCl}_3$ 、 $\text{RuCl}_3$ 水和物などのルテニウム塩化物、 $\text{RuBr}_3$ 、 $\text{RuBr}_3$ 水和物などのルテニウム臭化物があげられる。更に好ましくは、塩化ルテニウム水和物があげられる。

【0072】

ハロゲン化ルテニウム担持工程で使用されるハロゲン化ルテニウムの量は、好ましい酸化ルテニウムと触媒担体の重量比に対応する量が通常使用される。すなわち、既に例示した触媒担体に、ハロゲン化ルテニウムの溶液を含浸させる、平衡吸着させるなどの方法で担持する。溶媒としては水やアルコールなどの有機溶媒が使用されるが、好ましくは水があげられる。次に含浸したものを乾燥することとできるし、乾燥せずにアルカリ処理することもできるが、乾燥する方法が好ましい例としてあげられる。含浸したものを乾燥する条件として、好ましくは $50\sim 200^\circ\text{C}$ であり、好ましくは $1\sim 10$ 時間である。

【0073】

アルカリ処理工程はハロゲン化ルテニウム担持工程で得たものにアルカリを添加する工程である。アルカリ処理工程で使用されるアルカリはアルカリ金属の水酸化物、炭酸塩、炭酸水素塩、及びアンモニア、炭酸アンモニウム、炭酸水素アンモニウムなどの水溶液、アルコールなどの有機溶媒の溶液などがあげられる。アルカリとしては、好ましくはアルカリ金属の水酸化物、炭酸塩、炭酸水素塩、が用いられる。溶媒としては水が好ましく用いられる。アルカリの濃度は用いるアルカリによって異なるが、好ましくは $0.1\sim 10\text{mol/l}$ があげられる。ハロゲン化ルテニウムとアルカリのモル比はハロゲン化ルテニウム1モルに対してたとえば水酸化ナトリウムであれば3モルが当量であるが、好ましくはハロゲ

ン化ルテニウムの0.1～20倍当量のアルカリが使用される。アルカリを添加する方法としては、アルカリの溶液に含浸する、アルカリの溶液に浸漬する方法がある。アルカリの溶液に含浸する時間は通常1～60分であるが、含浸する時間が長いと触媒の活性が低下するので、好ましくは、1～10分があげられる。温度は好ましくは0～100℃が用いられるが、より好ましくは10～60℃があげられる。

## 【0074】

ヒドラジン処理工程はアルカリ処理工程で得たものをヒドラジンで処理する工程である。ヒドラジンで処理する方法としては、ヒドラジンの溶液に含浸する、ヒドラジンの溶液に浸漬する方法がある。前工程でアルカリ処理を行った担持ハロゲン化ルテニウムとアルカリ溶液は混合された状態で、ヒドラジン溶液に加えられてもかまわないし、アルカリ溶液を濾別してからヒドラジン溶液に加えてもかまわない。担持ハロゲン化ルテニウムにアルカリを含浸した後、直ちにヒドラジン溶液に加える方法が好ましい方法としてあげられる。ヒドラジン処理工程で使用するヒドラジンの濃度は、好ましくは0.1mol/l以上があげられるが、ヒドラジン-水和物などのヒドラジン水和物をそのまま用いてもよい。あるいはアルコールなどの有機溶媒の溶液として使用される。好ましくは、水溶液あるいはヒドラジン水和物が用いられる。ヒドラジンは無水物も一水和物も使用できる。ハロゲン化ルテニウムとヒドラジンのモル比は、好ましくはハロゲン化ルテニウムの0.1～20倍モルが使用される。ヒドラジンの溶液に浸漬する時間は好ましくは5分～1時間があげられるが、より好ましくは、10～30分があげられる。温度は、好ましくは0～100℃があげられるが、より好ましくは、10～60℃があげられる。ヒドラジン溶液に浸漬した後に好ましくは、触媒は溶液と濾別される。

## 【0075】

より好ましい方法としては、ヒドラジン処理工程で製造した触媒を洗浄してアルカリ及びヒドラジンを除去し、乾燥して、次のアルカリ金属塩化物添加工程でアルカリ金属塩化物を添加した後、乾燥し、酸化する方法があげられる。

## 【0076】

更に好ましい方法としては、ヒドラジン処理工程で製造した触媒を、アルカリ金属塩化物の水溶液で洗浄した後、乾燥し、酸化する方法があげられる。この方法は、アルカリ及びヒドラジンの除去とアルカリ金属塩化物の添加を同じ工程で行えるため好ましい。

## 【0077】

アルカリ金属塩化物添加工程はヒドラジン処理工程で得たものにアルカリ金属塩化物を添加する工程である。この工程は、担持酸化ルテニウム触媒を調製する上で必須の工程ではないが、該工程を行うことによって触媒の活性が一層向上する。すなわち、次の酸化工程で触媒を酸化するが、その際に、アルカリ金属塩の存在下、ヒドラジン処理した触媒を酸化することにより高活性な担持酸化ルテニウムに変換することが好ましい調製例である。

## 【0078】

アルカリ金属塩化物としては、塩化カリウム、塩化ナトリウムなどのアルカリ金属の塩化物をあげることができ、好ましくは塩化カリウム、塩化ナトリウム、更に好ましくは塩化カリウムである。ここで、アルカリ金属塩／ルテニウムのモル比は、0.01～10が好ましく、0.1～5.0が更に好ましい。アルカリ金属塩の使用量が過少であると十分な高活性触媒が得られず、一方アルカリ金属塩の使用量が過多であると工業的にコスト高を招く。

## 【0079】

アルカリ金属塩化物の添加方法としては、洗浄、乾燥されたヒドラジン処理ルテニウム触媒にアルカリ金属塩化物の水溶液を含浸する方法があげられるが、ヒドラジン処理されたルテニウム触媒を水で洗浄しないで、アルカリ金属塩化物水溶液で洗浄して含浸する方法が更に好ましい方法としてあげられる。

## 【0080】

触媒の洗浄の際にpHを調整する目的でアルカリ金属塩化物の水溶液に塩酸を添加することもできる。アルカリ金属塩化物の水溶液の濃度は好ましくは0.01～10mol/lがあげられるが、より好ましくは、0.1～5mol/lがあげられる。

## 【0081】

洗浄の目的はアルカリ及びヒドラジンを除去することであるが、本発明の効果を損ねない範囲でアルカリ及びヒドラジンを残存させることもできる。

【0082】

アルカリ金属塩化物を含浸した後、触媒は通常乾燥される。乾燥条件は、好ましくは50～200℃であり、好ましくは1～10時間である。

【0083】

酸化工程はヒドラジン処理工程で得られたものを酸化する工程（アルカリ金属塩化物添加工程を用いない場合）であるか、又はアルカリ金属塩化物添加工程で得たものを酸化する工程（アルカリ金属塩化物添加工程を用いた場合）である。酸化工程としては空气中で焼成する方法をあげることができる。酸素を含有する気体中で、アルカリ金属塩の存在下、ヒドラジン処理したものを焼成することにより高活性な担持酸化ルテニウムに酸化することが好ましい調製例である。酸素を含有する気体としては、通常は空気があげられる。

【0084】

焼成温度は、好ましくは100～600℃であり、より好ましくは280～450℃である。焼成温度が低すぎるとヒドラジン処理により生成した粒子が酸化ルテニウム前駆体のまま多く残存し、触媒活性が不十分となる場合がある。また、焼成温度が高すぎると酸化ルテニウム粒子の凝集が起こり、触媒活性が低下する。焼成時間は、好ましくは30分～10時間である。

【0085】

この場合、アルカリ金属塩の存在下に焼成することが重要である。この方法により、より細かい粒子の酸化ルテニウムを生成し、アルカリ金属塩の実質的な非存在下に焼成するのに比べて、より高い触媒活性を得ることができる。

【0086】

焼成により、触媒担体に担持されたヒドラジン処理により生成した粒子は担持酸化ルテニウム触媒に変換される。ヒドラジン処理により生成した粒子が酸化ルテニウムに変換されたことはX線回折やXPS（X線光電子分光）などの分析により確認することができる。なお、ヒドラジン処理により生成した粒子は、その実質上の全量が酸化ルテニウムに変換されていることが好ましいが、本発明の効



果を損ねない範囲で、ヒドラジン処理により生成した粒子が残留していることも許容され得る。

## 【0087】

ヒドラジン処理をしたものを酸化処理をした後に、残存しているアルカリ金属塩化物を水洗、乾燥する方法が好ましい調製方法である。焼成時に含有されているアルカリ金属塩化物は水で十分洗浄されることが好ましい。洗浄後のアルカリ金属塩化物の残存量を測定する方法としては濾液に硝酸銀水溶液を加えて白濁の有無を調べる方法がある。しかし本触媒の触媒活性を損ねない範囲でアルカリ金属塩化物が残存していてもかまわない。

## 【0088】

洗浄した触媒は次に乾燥することが好ましい調製方法である。乾燥する条件は好ましくは50～200℃であり、好ましくは1～10時間である

## 【0089】

以下に担持金属ルテニウム触媒の調製方法について説明する。

## 【0090】

担持金属ルテニウム触媒としては、担持酸化ルテニウム触媒の調製方法の第一の例で示したルテニウム化合物を同様に前述した触媒担体に担持した後、水素や担持酸化ルテニウム触媒の調製方法の第一の例で示した水素化ホウ素ナトリウムなどの還元性水素化合物などの還元剤を用いて金属ルテニウムに還元する方法、塩化ルテニウムを前述した触媒担体に担持した後に、アルカリ加水分解によりルテニウム水酸化物を触媒担体上に生成させ、これを水素等により還元する方法があげられるが、市販のRu触媒でも良い。触媒担体に担持された金属ルテニウムにおける、金属ルテニウム／触媒担体の比は、通常0.1／99.9～20／80であり、好ましくは、1／99～10／90である。金属ルテニウムの量が過少であると触媒活性が低くなり、一方金属ルテニウムの量が過多であると触媒価格が高くなる。

## 【0091】

以下にルテニウム化合物を担持した触媒の調製方法について説明する。

## 【0092】

ルテニウム化合物を担持した触媒としては、 $\text{Ru}(\text{CO})_5$ 、 $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ などのルテニウムカルボニル錯体、 $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{OCOCH}_3)_6(\text{H}_2\text{O})_3]\text{O}$   
 $\text{COCH}_3$ 水和物、 $\text{Ru}_2(\text{RCOO})_4\text{Cl}$  ( $\text{R}$ =炭素数1-3のアルキル基)などのルテニウム有機酸塩、 $\text{K}_2[\text{RuCl}_5\text{NO}]$ 、 $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{NO})]\text{Cl}_3$ 、 $[\text{Ru}(\text{OH})(\text{NH}_3)_4(\text{NO})](\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Ru}(\text{NO})(\text{NO}_3)_3$ などのルテニウムニトロシル錯体、 $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ 、 $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ 、 $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}]^{2+}$ などのルテニウムアンミン錯体、 $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{2+}$ 、 $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$ 、 $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ などのルテニウムアンミン錯体の塩化物、ルテニウム有機アミン錯体、ルテニウムアセチルアセトナート錯体、からなる群から選ばれる少なくとも一種のルテニウム化合物を前述した触媒担体に担持して調製した触媒などがあげられる。また、これらの触媒担体は二種類以上を混合して使用してもよい。ルテニウム化合物としては、ルテニウムカルボニル錯体、ルテニウム酢酸塩、ルテニウムニトロシル錯体が好ましく、ルテニウムカルボニル錯体、ルテニウム酢酸塩がより好ましい。ルテニウムと触媒担体の重量比は0.5~20重量%が好ましく、より好ましくは、1~8重量%であり、更に好ましくは、1~6重量%である。

## 【0093】

担持方法としては、含浸法、イオン交換法、沈殿担持法、共沈法、混合法などがあげられるが、好ましくは含浸法、イオン交換法である。

## 【0094】

含浸法としては、たとえば、ルテニウム化合物を溶解せしめた溶液に担体を懸濁させ、溶媒を蒸発せしめ、乾燥することにより製造する方法があげられる。溶媒としては水、メタノール、有機溶媒などがあげられる。

## 【0095】

担持触媒の乾燥は、温度が高すぎるとルテニウム化合物の揮散が起きるため、減圧下では30~200℃、窒素中では60~400℃程度が好ましい。また、空気中ではルテニウム化合物が酸素により酸化分解されない温度が一般的である。乾燥時間は30分~5時間程度が好ましい。

## 【0096】

本発明は、上記の触媒を用いて、塩化水素を酸素により酸化することにより塩素を得るものである。塩素を得るにあたり、反応方式としては固定床又は流動層等の流通方式があげられ、通常固定床気相流通方式、気相流動層流通方式などの気相反応が好ましく採用される。固定床式は反応ガスと触媒の分離が不要であり、また、高転化率を達成できるなどの利点がある。本発明の効果は固定床式を採用した場合、特に大きい。流動層方式は反応器内の除熱の際の伝熱が良く、反応器内の温度分布幅を小さくできる利点があるが、本発明による触媒を使用することで更に温度分布幅を小さくできる。

## 【0097】

反応温度は、高温の場合、触媒成分の揮散が生じるのでより低い温度で反応することが望まれ、200～500℃が好ましく、より好ましくは200～380℃があげられる。反応圧は通常大気圧～50気圧程度である。酸素原料としては、空気をそのまま使用してもよいし、純酸素を使用してもよいが、好ましくは不活性な窒素ガスを装置外に放出する際に他の成分も同時に放出されるので不活性ガスを含まない純酸素があげられる。塩化水素に対する酸素の理論モル量は1/4モルであるが、理論量の0.1～10倍供給するのが通常である。また、触媒の使用量は、固定床気相流通方式の場合で、大気圧下原料塩化水素の供給速度との比GHSVで表わすと、通常10～20000h<sup>-1</sup>程度である。

## 【0098】

## 【実施例】

以下に実施例に基づいて本発明をより詳細に説明するが、本発明はこれら実施例より限定されるものではない。

## 【0099】

## 実施例1

次の方法により触媒を調製した。すなわち、市販の塩化ルテニウム水和物 ( $\text{RuCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ) 0.809gを水6.4gに溶解し、よく攪拌して塩化ルテニウム水溶液を得た。得られた水溶液を、粉末状の酸化チタン担体 (日本アエロジル (株) P-25) 20gに滴下して加え、塩化ルテニウムを含浸担持した。滴下時に出来た、塊状の固体は葉さじですりつぶし、全体の色が均一に黄緑色

になるまでよく混合した。担持したものを空气中 60℃ で 4 時間乾燥し、酸化チタン担持塩化ルテニウム触媒 20.2 g を得た。同様の操作を 2 回繰り返し、酸化チタン担持塩化ルテニウム触媒 40.4 g を得た。

得られた酸化チタン担持塩化ルテニウム触媒を室温で 2 mol/l に調整した水酸化カリウム水溶液 8.36 g と純水 140 g とヒドラジン-水和物溶液 2.14 g の混合溶液に攪拌しながら加え、そのまま室温で 60 分間攪拌した。次に、ガラスフィルターを用いてろ過し、肌色のケーキを得た。

次に得られたケーキに 0.5 L の純水を加え、再びガラスフィルターを用いてろ過した。この操作を 5 回繰り返して茶白色のケーキを得た。

次に得られたケーキに 0.25 mol/l に調整した KCl 水溶液 200 g を加え、30 分放置した後、吸引ろ過した。この操作を 3 回繰り返して、茶白色のケーキを得た。次に、得られたケーキを空气中 60℃ で 4 時間乾燥した後、乳鉢を用いて粉砕し緑灰色の粉末を得た。次に、得られた緑灰色の粉末 8 g と粉末状の  $\alpha$ -アルミナ（住友化学工業（株） AES-12）8 g をよく混合した。混合したものに 38%  $\text{TiO}_2$  ソル（堺化学（株） CSB）2.1 g と純水 4.0 g のを添加し、混合した。つぎに適当な粘度になるまで純水を添加しよく混練した。添加した純水の量は 0.45 g であった。つぎに混練したものをろ紙の上に 1.5 mm  $\Phi$  のヌードル状に押し出した後、熱風循環式乾燥器を用いて空气中 60℃ で 4 時間乾燥した。乾燥したものの重量は、5.93 g であった。つぎにマッフル炉を用い、空气中で室温から 350℃ まで 1 h で昇温し、同温度で 3 時間焼成した。次にこれに 0.5 L の純水を加え、ガラスフィルターを用いてろ過した。この操作を 5 回繰り返して、青灰色の固体を得た。得られた固体を熱風循環式乾燥器を用いて空气中 60℃ で 4 時間乾燥し、触媒 5.86 g を得た。得られた触媒を約 5 mm の長さに切り揃え、青灰色ヌードル状の酸化チタン担持酸化ルテニウム- $\alpha$ -アルミナ混合成形触媒を得た。

なお、(A) 触媒活性成分である酸化ルテニウム含量の計算値は、

$$\text{RuO}_2 / (\text{RuO}_2 + \text{TiO}_2 (\text{触媒担体}) + \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2 (\text{バインダー})) \times 100 = 1.0 \text{ 重量\%}$$
 であった。

(B) 触媒担体である酸化チタン（触媒担体）の含量の計算値は、

$\text{TiO}_2$  (触媒担体) / ( $\text{RuO}_2 + \text{TiO}_2$  (触媒担体) +  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2$  (バインダー))  $\times 100 = 47.1$  重量%であった。

(C) の  $\alpha$ -アルミナ含量の計算値は、

$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  / ( $\text{RuO}_2 + \text{TiO}_2$  (触媒担体) +  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2$  (バインダー))  $\times 100 = 47.1$  重量%であった。

また、本触媒を成形するために用いた、 $\text{TiO}_2$  (バインダー) の計算値は、4.8 重量%であった。

この様にして得られた酸化チタン担持酸化ルテニウム- $\alpha$ -アルミナ混合成形触媒の活性を測定するため、以下のように活性評価を行った。

すなわち、酸化チタン担持酸化ルテニウム- $\alpha$ -アルミナ混合成形触媒 2.5 g を 1 mm  $\phi$  球状の  $\alpha$ -アルミナ (ニッカトー (株) SSA995) 5 g で希釈し石英製反応管 (内径 12 mm) に充填した。塩化水素ガスを 192 ml/min、酸素ガスを 184 ml/min (いずれも 0℃、1 気圧換算) 常圧下に供給した。石英反応管を金属鑄込み型電気炉で加熱し、内温 (ホットスポット) を 300℃ とした。反応開始 1.8 時間後の時点で、反応管出口のガスを 30% ヨウ化カリウム水溶液に流通させることによりサンプリングを行い、ヨウ素滴定法および中和滴定法によりそれぞれ塩素の生成量および未反応塩化水素量を測定した。

下式により求めた単位触媒重量当りの塩素の生成活性は  $3.05 \times 10^{-4} \text{ mol/min} \cdot \text{g}$  - 担持酸化ルテニウム- $\alpha$ -アルミナ混合成形触媒であった。

単位触媒重量当りの塩素生成活性 ( $\text{mol/min} \cdot \text{g}$  - 担持酸化ルテニウム- $\alpha$ -アルミナ混合成形触媒) = 単位時間当りの出口塩素生成量 ( $\text{mol/min}$ ) / 触媒重量 (g)

次に、酸化チタン担持酸化ルテニウム- $\alpha$ -アルミナ混合成形触媒の反応温度の制御性について評価を行った。

すなわち、酸化チタン担持酸化ルテニウム- $\alpha$ -アルミナ混合成形触媒 5 g を  $\alpha$ -アルミナ球による希釈をせずに、石英製反応管 (外径 15 mm、内径 12 mm) に充填した。塩化水素ガスを 192 ml/min、酸素ガスを 192 ml/min 供給した。石英反応管を、内径 45 mm  $\phi$  の金属鑄込み型電気炉で加熱し、

内温（ホットスポット）を300℃とした。反応1. 8時間後の塩化水素の転化率は21%であった。炉温を1℃ずつ徐々に上昇させた。反応開始5. 7時間後、内温328℃で安定した。つぎに炉温を32分間かけて3℃上昇させたところ、内温335℃で安定し、温度制御良好であった。

【0100】

## 実施例 2

次の方法により触媒を調製した。すなわち、1～2mmφの球形の酸化チタン担持5重量%金属ルテニウム触媒5. 1g（N. E. ケムキャット社製）に塩化カリウム水溶液を触媒の表面に水が浮き出るまで含浸させた後、空气中60℃で乾燥した。塩化カリウムの添加量の計算値は、触媒中のRu原子とのモル比が1:1になる0. 186gであった。次にこの触媒を空气中60℃で4時間乾燥し、さらに、空气中で室温から350℃まで約1時間で昇温し同温度で3時間焼成し球形の固体を得た。得られた固体に0. 5lの純水を加え、触媒を濾過した。ろ液に0. 2mol/lの硝酸銀水溶液を加えても、白濁しなくなるまで、合計5時間かけて、この操作を5回繰り返した。

次に、得られた固体を空气中60℃で4時間乾燥し、酸化チタン担持6. 6重量%酸化ルテニウム触媒5. 1gを得た。

同様の調製法で得られた酸化チタン担持6. 6重量%酸化ルテニウム触媒2. 5gを用いて、触媒を酸化チタン担体（堺化学（株）製 1～2mm球）で希釈し、塩化水素ガスを187ml/min、酸素ガスを199ml/min供給した以外は、実施例1の活性評価の方法に準拠して反応を行った。反応開始2. 0時間後の時点での単位触媒重量当りの塩素の生成活性は、 $4. 1 \times 10^{-4} \text{mol/min} \cdot \text{g}$ —担持酸化ルテニウム触媒であった。

次に、酸化チタン担持酸化ルテニウム成形物—α—アルミナ成形物混合触媒の反応温度の制御性について評価を行った。すなわち、同様の調製法で得られた酸化チタン担持6. 6重量%酸化ルテニウム触媒80. 1gにα—アルミナ（ニッカトー（株）製 SSA995 2mm球）88. 3gを良く混合し、反応管の内径18mmφ、温度測定用鞘管の外径5mmφのニッケル製反応管に充填した。触媒充填長は54cmであった。

なお、(A) 触媒活性成分である酸化ルテニウム含量の計算値は、  

$$\text{RuO}_2 / (\text{RuO}_2 + \text{TiO}_2 (\text{触媒担体}) + \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3) \times 100 = 3.2$$
 重量%であった。

(B) 触媒担体である酸化チタン (触媒担体) の含量の計算値は、  

$$\text{TiO}_2 (\text{触媒担体}) / (\text{RuO}_2 + \text{TiO}_2 (\text{触媒担体}) + \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3) \times 100 = 44.4$$
 重量%であった。

(C) の  $\alpha$ -アルミナ含量の計算値は、)  

$$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3 / (\text{RuO}_2 + \text{TiO}_2 (\text{触媒担体}) + \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3) \times 100 = 52.4$$
 重量%であった。

つぎに、ニッケル製反応管を亜硝酸ナトリウムと硝酸カリウムの塩浴で加熱し、塩化水素ガスを  $6.11/\text{min}$ 、酸素ガスを  $3.051/\text{min}$  供給した。反応開始1.6時間後、塩浴の温度  $280^\circ\text{C}$  の時、触媒層入口から  $10\text{cm}$  のところで触媒層の最高温度を示し、内温 (ホットスポット) が  $291^\circ\text{C}$  で安定した。つぎに浴温を43分かけて  $21^\circ\text{C}$  上昇させ、浴温を  $301^\circ\text{C}$  にしたところ、内温が  $322^\circ\text{C}$  で安定した。更に1時間40分かけて浴温を  $14^\circ\text{C}$  上昇させ、 $315^\circ\text{C}$  で安定させたところ、内温が  $355^\circ\text{C}$  で安定した。さらに15分後も浴温  $315^\circ\text{C}$ 、内温  $355^\circ\text{C}$  で安定しており、温度制御良好であった。

【0101】

#### 比較例1

次の方法により触媒を調製した。すなわち、市販の塩化ルテニウム水和物 ( $\text{RuCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ )  $0.809\text{g}$  を水  $6.4\text{g}$  に溶解し、よく攪拌して塩化ルテニウム水溶液を得た。得られた水溶液を、粉状の酸化チタン担体 (日本アエロジル (株) P-25)  $20.0\text{g}$  に滴下して加え、塩化ルテニウムを含浸担持した。滴下時に出来た、塊状の固体は薬さじですりつぶし、全体の色が均一に黄緑色になるまでよく混合した。担持したものを空气中  $60^\circ\text{C}$  で4時間乾燥し、酸化チタン担持塩化ルテニウム触媒  $20.5\text{g}$  を得た。同様の操作を4回繰り返し、酸化チタン担持塩化ルテニウム触媒  $81.7\text{g}$  を得た。

得られた酸化チタン担持塩化ルテニウム触媒  $81.7\text{g}$  のうち  $30.3\text{g}$  を室温で  $2\text{mol/l}$  に調整した水酸化カリウム水溶液  $6.27\text{g}$  と純水  $120.6$

gの混合溶液に攪拌しながら加え、1分間浸漬した。次にこの溶液にヒドラジン一水和物溶液1.76gと純水15.2gの混合溶液を注加した。注加したものを更に約60分間攪拌した後、ガラスフィルターを用いてろ過した。

次に得られたケーキに0.5Lの純水を加え、再びガラスフィルターを用いてろ過した。この操作を5回繰り返して茶白色のケーキを得た。

次に得られたケーキ56gより35.0gを分取し、これに0.25mol/lに調整したKCl水溶液100gを加え、30分放置した後、吸引ろ過した。この操作を3回繰り返して、茶白色のケーキ32.1gを得た。次に、得られたケーキから19.7g（乾燥品12g相当）を分取し、空气中60℃で乾燥し、茶白色の固体16.9gを得た。得られた固体にTiO<sub>2</sub>ソル（堺化学（株）CSB TiO<sub>2</sub> 38%含有）3.24gと純水約1.7gを適当な固さになるまで加えて良く混練し、1.5mmφに押出した。押出したものを空气中で60℃で4時間乾燥し、次に空气中350℃まで1時間で昇温し、同温度で3時間焼成した。

焼成したものに0.5Lの純水を加え、ガラスフィルターを用いてろ過した。ろ液に0.2mol/lの硝酸銀水溶液を加えても、白濁しなくなるまで、5時間かけて、この操作を5回繰り返して、加えた塩化カリウムを除去した。次に、空气中60℃で4時間乾燥し、青灰色の酸化チタン担持酸化ルテニウム触媒6.1gを得た。

触媒担体に酸化チタン粉末（堺化学（株）ルチル型 100%含有）を焼成して得た触媒担体を用いた以外は、同様に調製した1.5mm押出し状の酸化チタン担持酸化ルテニウム触媒を得た。

この様にして得られた酸化チタン担持酸化ルテニウム触媒の活性を測定するため、以下のように活性評価を行った。すなわち、酸化チタン担持酸化ルテニウム触媒2.5gを2mmφ球状のα-アルミナ（ニッカトー（株）SSA995）10gで希釈し、塩化水素ガスを211ml/min、酸素ガスを211ml/min供給した以外は、実施例1の活性評価の方法に準拠して反応を行った。反応開始1.8時間後の時点での単位担持酸化ルテニウム触媒重量当りの塩素の生成活性は、 $5.0 \times 10^{-4} \text{ mol/min} \cdot \text{g}$ -担持酸化ルテニウム触媒であっ



た。

なお、(A) 触媒活性成分である酸化ルテニウム含量の計算値は、

$$\text{RuO}_2 / (\text{RuO}_2 + \text{TiO}_2 (\text{触媒担体}) + \text{TiO}_2 (\text{バインダー})) \times 100 = 1.8 \text{ 重量\% であつた。}$$

(B) 触媒担体である酸化チタン (触媒担体) の含量の計算値は、

$$\text{TiO}_2 (\text{触媒担体}) / (\text{RuO}_2 + \text{TiO}_2 (\text{触媒担体}) + \text{TiO}_2 (\text{バインダー})) \times 100 = 89.1 \text{ 重量\% であつた。}$$

(C) の化合物は、0 重量\% であつた。

また、本触媒を成形するために用いた、 $\text{TiO}_2$  (バインダー) の計算値は、9.1 重量\% であつた。

次に、酸化チタン担持酸化ルテニウム触媒の反応温度の制御性について評価を行った。すなわち、1.5 mm 押出し状の酸化チタン担持酸化ルテニウム触媒 2.5 g を実施例 2 と同様に充填した。触媒充填長は 2.5 cm であつた。

実施例 2 の反応温度の制御性についての評価方法に準拠して、内温 (ホットスポット) 300℃ で反応を行った。反応開始 2.2 時間後の塩化水素の転化率は 25\% であつた。次に炉温を 1℃ ずつ徐々に上昇させた。反応開始 5.4 時間後、内温が 328℃ で安定した。つぎに 5 分間かけて炉温を合計 2℃ 上昇させ、335℃ で安定させようとしたところ、内温が徐々に上昇し、30 分後に内温 386℃ まで上昇し、反応温度の制御は困難となった。

#### 【0102】

##### 比較例 2

実施例 3 と同様にして得られた酸化チタン担持 6.6 重量\% 酸化ルテニウム触媒 120.9 g を実施例 3 と同じ反応管に充填し、同じ塩浴で加熱した。触媒充填長は 54 cm であつた。。実施例 2 の反応温度の制御性についての評価方法に準拠して、反応を行った。塩化水素ガスを 6.1 l/min、酸素ガスを 3.05 l/min 供給した。

反応開始 8.4 時間後、浴温 295.5℃ で安定し、内温 (ホットスポット) が 330℃ で安定した。つぎに 23 分間かけ浴温を合計 5.5℃ 上昇させ、301℃ で安定させたところ、内温が 350℃ まで上昇し、反応温度の制御が困難に

なった。内温が350℃まで上昇した時点で反応ガスの供給を停止し、反応を終了した。

【0103】

【発明の効果】

以上説明したとおり、本発明により、塩化水素を酸化して塩素を製造する方法であって、熱伝導度の高い化合物を混合させることによって高い熱伝導度を有する触媒を形成させることができるが、その触媒を使用して反応熱の除熱を容易にすることによって反応温度の制御を容易にすることを特徴とする塩素の製造方法を提供することができた。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 塩化水素を酸化して塩素を製造する方法であって、熱伝導度の高い化合物を混合させることによって高い熱伝導度を有する触媒を形成させることができるが、その触媒を使用して反応熱の除熱を容易にすることによって反応温度の制御を容易にすることを特徴とする塩素の製造方法を提供する。

【解決手段】 塩化水素を酸化して塩素を製造する方法であって、下記の（A）0.1～90重量%、（B）89.9重量%以下及び（C）10重量%以上を含む触媒を用いることを特徴とする塩素の製造方法。

（A）：触媒活性成分

（B）：触媒担体

（C）：200～500℃の範囲の少なくとも一点において測定される固相の熱伝導度が4 W/m・℃以上である化合物

【選択図】 なし

【書類名】 職権訂正データ  
【訂正書類】 特許願

<認定情報・付加情報>

【特許出願人】  
【識別番号】 000002093  
【住所又は居所】 大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号  
【氏名又は名称】 住友化学工業株式会社  
【代理人】 申請人  
【識別番号】 100093285  
【住所又は居所】 大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号 住友化学工業株式会社内  
【氏名又は名称】 久保山 隆  
【選任した代理人】  
【識別番号】 100094477  
【住所又は居所】 大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号 住友化学工業株式会社内  
【氏名又は名称】 神野 直美

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000002093]

1. 変更年月日	1990年 8月28日
[変更理由]	新規登録
住 所	大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号
氏 名	住友化学工業株式会社